

非化学量論化合物Cr_{1-x}Sの組織制御と物性

著者	三上 雅生
号	306
発行年	1970
URL	http://hdl.handle.net/10097/9042

氏 名 (本籍)	三 上 雅 生 (千葉県)
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 3 0 6 号
学位授与年月日	昭和 4 6 月 3 月 2 5 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研究科専門課程	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 金属材料工学専攻
学 位 論 文 題 目	非化学量論化合物 $\text{Cr}_{1-\delta}\text{S}$ の組成制御と物性

(主査)

論文審査委員	教授 井垣 謙三	教授 竹内 栄
	教授 金子 秀夫	教授 辛島 誠一

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 言

結晶はいさゝかも乱れを作らずに、原子が正規の格子点位置にのみ過不足なく充足している完全結晶は、絶対零度以外では実在不可能であり、固有の原子点欠陥濃度を有して熱力学的に安定になる。

化合物においては、この原子点欠陥の生成エネルギーの大小に起因して、特定の成分元素の特定の点欠陥が優先的に存在し、化学量論組成からの偏差をもたらす。

さらに原子点欠陥は、電子、正孔などの電子欠陥を生み出し、その物質の電氣的、磁氣的、熱的性質等々のいわゆる物性に大きな影響を及ぼす。化合物は結晶構造及び欠陥構造の多様性によってその性質も著しく多様性を示し、特定の成分系の特定の均一相内においても欠陥濃度の多少によ

て、著しくその性質を変化させる。従って、化合物においては、化学量論組成からの偏差を制御することは、物性の基礎的研究、半導体材料等の開発などの実用面においても、きわめて重要なことである。そして、この偏差の制御は、原理的には、固相と平衡する気相中の化合物の成分元素の分圧を制御することによって可能である。

本研究は、上述の観点から過去に研究のなされていない、広い非化学量論組成を有する遷移金属のカルコゲン化合物の一つである Cr-S 系化合物をとりあげ、所定の温度、硫黄圧雰囲気中で作成した試料の組成分析、蒸気圧測定などによって、非化学量論組成の硫黄圧依存性を調べ、組成制御の原理の検証を行なった。さらに組成変化に伴う、結晶構造、電気的磁気的性質の変化を追及した。

第2章 $\text{Cr}_{1-\delta}\text{S}$ の組成制御と相

— 領域 $0.167 \leq \delta \leq 0.324$ において —

Cr-S 系化合物は NiAs 型構造を基本とし、支配的原子点欠陥としてクロム空孔が存在する。そしてこれがクロム副格子のC面の一層おきに存在し規則配列する。その結果、硫黄過剰側に特定の規則格子構造を有するいくつかの相が現出する。

これらの相は Jellinek によれば、単斜晶 CrS 、三方晶 Cr_7S_8 、三方晶 Cr_5S_6 、単斜晶 Cr_3S_4 、三方晶 Cr_2S_3 、菱面体晶 Cr_2S_3 であり、いずれも狭い均一組成領域を有するものとされている。しかし、従来、この化合物において、固相と気相の平衡関係に基いた研究はなされていない。従って、先ず、揮発性成分元素である硫黄の蒸気と結晶との平衡関係よりこの系の相関係を検討した。

試料作成と組成分析

小片状に砕いた純度 99.99% のクロムと 99.999% の硫黄を正確に秤量し、試料室 (8 mmφ) 硫黄凝縮室 (6 mmφ) から成る石英管に真空封入し、試料室温度は 1270°K 凝縮室温度は低温 (500°K 前後) の特定の温度に設定する。このとき管内の硫黄圧は硫黄凝縮室温度での純硫黄の蒸気圧となるはずである。従ってこの平衡硫黄圧のもとで試料室のクロムは硫黄蒸気と反応して所定の組成の化合物となる。かくして、平衡到達後急冷する。組成はクロムが不揮発性のため、試料室にできた試料の重量、又は残留した硫黄の重量のいずれからも求まり、両者から求めた分析値はきわめて良い一致を示した。

このようにして、組成の判明した試料を試料室温度を 1270°K, 1373°K, 1422°K, 硫黄圧を種々に変えた熱平衡条件の下で熱処理し、平衡到達後急冷した試料の重量変化から各熱平衡条件下での試料の組成を求め、平衡硫黄圧と組成の関係を明らかにした。

蒸気圧測定

試料室温度 $1,270^{\circ}\text{K}$ で、硫黄圧 $2.1 \times 10^3 \text{ mmHg}$ (①), $1.1 \times 10^3 \text{ mmHg}$ (②), $3.8 \times 10^2 \text{ mmHg}$ (③), $2.1 \times 10^2 \text{ mmHg}$ (④), $8.8 \times 10 \text{ mmHg}$ (⑤), $3.0 \times 10 \text{ mmHg}$ (⑥), $1.35 \times 10 \text{ mmHg}$ (⑦), 5.0 mmHg (⑧) になるように凝縮室温度を設定して、熱処理して得た試料に対して、ブードンゲージによって約 $1,140^{\circ}\text{K} \sim 1,280^{\circ}\text{K}$ の温度範囲で蒸気圧を測定した。ブードンゲージで測定される蒸気圧は系の全圧であるが、Cr-S 系では硫黄のみが揮発性であるので、測定される圧力は、この温度で支配的に存在する 2 原子分子による平衡硫黄圧 P_{S_2} とみなすことができる。

蒸気圧測定結果は、④～⑧の試料に対しては、絶対温度の逆数と蒸気圧の対数は直線関係になり、 $1,270^{\circ}\text{K}$ で測定された圧力は、いずれも処理硫黄圧とほぼ一致した。

この事実は、先の凝縮室温度での純硫黄の蒸気圧が熱平衡状態での硫黄圧となって試料の組成を制御するという組成制御の原理の有効性を示している。

硫黄成分濃度が高く、蒸気圧の大きい①～⑤の試料に対しては直線関係から偏倚して、 $1,270^{\circ}\text{K}$ では測定圧力は処理硫黄圧より小さくなる。これは、試料から Dead space に硫黄が優先的に蒸発するために試料の硫黄成分濃度が減少していることによる。

平衡硫黄圧と組成

上述の熱処理された試料の組成分析及び蒸気圧測定結果より、平衡硫黄圧と組成の関係が求まる。

温度による差はあるが CrS_x 及び $\text{Cr}_{1-\delta}\text{S}$ の x 及び δ なる表示で $1,200 \leq x \leq 1,390$ ($0.167 \leq \delta \leq 0.281$) 及び $1,420 \leq x \leq 1,480$ ($0.296 \leq \delta \leq 0.324$) の組成領域で平衡硫黄圧は硫黄成分濃度とともに単調に増加する。しかし、 $1,390 \leq x \leq 1,420$ ($0.281 \leq \delta \leq 0.296$) では、平衡硫黄圧は温度のみで定まる一定値となり、ほぼこの領域で、二つの結晶相の共存が考えられる。

$1,200 \leq x \leq 1,390$ において、 $1,200 \leq x \leq 1,290$ の α_1 領域、 $1,290 \leq x \leq 1,390$ の α_2 領域で前者はフェリ磁性、後者は反強磁性になることが、帯磁率の温度変化の測定より明らかになった。

$1,420 \leq x \leq 1,480$ において、硫黄濃度の増加とともに $x = 1,463$ ($\delta = 0.316$) 近傍で、 $d \ln P_{S_2} / dT = \Delta H_{P_{S_2}} / RT^2$ なる関係と蒸気圧測定結果より求まる結晶中の硫黄の昇華熱 $\Delta H_{P_{S_2}}$ が、約 90 (Kcal/mol) から 110 (Kcal/mol) へと不連続に変化し、 $1,420 \leq x \leq 1,463$ の β 領域と $1,463 \leq x \leq 1,480$ の r 領域では結晶相として異なることが示唆される。 $\Delta H_{P_{S_2}}$ は $1,200 \leq x \leq 1,390$ の α_1 , α_2 領域では硫黄成分濃度とともに単調に減少する。

単結晶の作成

Cr-S化合物は融点が高く（1,500℃以上），硫黄以外の成分種のCrの揮発性が著しく小さいので，融体からの成長も気相からの成長も困難とされてきた。本研究では，多結晶を内径10mm，長さ120mmの石英管に真空封入し，1,020℃で約15°の温度差をつけて，20～30日間かけて，昇華法で $\text{CrS}_{1.200}$ と $\text{CrS}_{1.333}$ の単結晶を成長させることが出来た。

結晶構造の検討

上述のas grown単結晶及び，これをすでに求めた所定の熱平衡条件で熱処理して得た β 及び r 領域の組成を有する単結晶に対して，直六方格子表示で基本のNiAs構造のB軸，C軸を振動軸とした振動写真を撮り結晶構造の検討を行なった。a，cをNiAs構造の六方格子表示の単位胞の格子定数とすると， $\text{CrS}_{1.200}$ は六方格子表示で $(\sqrt{3}a, 2c)$ の基本NiAs構造単位胞の6倍の単位胞の規則格子の存在が明らかになり，Jellinekによる三方晶 Cr_5S_6 構造との一致を見た。 $\text{CrS}_{1.333}$ に対しては，単斜晶型へと結晶が歪んでいることが明らかになった。 α_1 及び α_2 領域にわたっての平衡硫黄圧の硫黄成分濃度の増加に伴う連続的な増加とかつ成分硫黄の昇華熱の連続的減少と考え合せて，この組成領域では硫黄成分濃度の増加によるクロム空孔の生成によって結晶構造は三方晶型から単斜晶型へ漸次変形していくものと推定される。

さらに硫黄成分濃度が増加して， β 領域， r 領域になるとそれぞれ $(\sqrt{3}a, 2c)$ ， $(\sqrt{3}a, 3c)$ の規則格子単位胞を有するJellinekの提案した三方晶 Cr_2S_3 ，菱面体晶型 Cr_2S_3 との一致を見た。

平衡硫黄圧と組成の定量関係への考察

イオン化合物とみなすと，結晶中の硫黄は2価の陰イオンとして安定なため CrS ではクロムは2価の陽イオンとして存在し，硫黄過剰になると3価クロムイオンが生成され， Cr_2S_3 ではすべて3価のクロムイオンとなり，3価から4価へのイオン化エネルギーが大きいと $\text{CrS}_{1.500}$ が限界組成となる。実験ではほぼ $\text{CrS}_{1.480}$ が硫黄過剰の限界組成であり，イオン性の強いことが示唆される。そこで，化学量論組成 Cr_2S_3 を基準にそれからの偏差した $\text{Cr}_2\text{S}_{3-y}$ について考える。 $2N$ 個のクロムと $3N$ 個の硫黄原子からなる Cr_2S_3 はクロム空孔を \square として $\text{Cr}_{2N}^{3+}\square_N\text{S}_{3N}^{2-}$ となる。これより， N_v 個の硫黄原子が揮発し， N_v 個のクロム空孔が埋り， $2N_v$ 個の Cr^{2+} イオンが生じて $\text{Cr}_{2N-2N_v}^{3+}\text{Cr}_{2N_v}^{2+}\square_{N-N_v}\text{S}_{3N}^{2-}$ となる。クロム空孔の埋り方， Cr^{2+} の配分の仕方を無秩序とすれば，その大分配函数 S は次のようになる。

$$S = \sum \frac{N!}{(N-N_v)! N_v!} \frac{(2N)!}{(2N_v)! (2N-2N_v)!} (\lambda_{\text{Cr}^2} q_{\text{Cr}})^{2N} (\lambda_{\text{S}^2} q_{\text{S}})^{3N-N_v} \times \exp\left(-\frac{N_v \epsilon}{kT}\right) \quad (1)$$

- 387 -

ϵ は 1 個のクロム空孔を埋め, 2 個の Cr^{2+} を生成するに要するエネルギー, λ_{Cr} , λ_{S} はクロム, イオウの絶体活量, q_{Cr} , q_{S} は結晶中のクロム原子, 硫黄原子の分配函数。(1)式より, 平衡状態での平衡硫黄圧と組成との関係を求めると次式となる。

$$P_{\text{S}_2} \propto \frac{y^3}{(1-y)^3} \quad (2)$$

この(2)式は, Cr_2S_3 からの偏差の大きくない β , r 領域において実験結果との良い一致を見た。

第 3 章 $\text{Cr}_{1-\delta}\text{S}$ の電氣的磁氣的性質

粉末試料に対する過去の研究によると, Jellinek の提案した相に従つて, CrS , Cr_7S_8 は反強磁性, Cr_5S_6 , Cr_2S_3 はフェリ磁性, Cr_3S_4 は常磁性となつており, Cr_5S_6 , 三方晶 Cr_2S_3 の磁気構造としてスクリュ-構造が提案されている。本研究では, as grown 単結晶を所定の熱平衡条件の下で雰囲気処理した種々の組成の単結晶に対して, 電気抵抗と帯磁率が測定された。

電氣的性質

α_2 領域に属する $1.320 \lesssim x \lesssim 1.370$ ($0.242 \lesssim \delta \lesssim 0.271$) 領域では金属的伝導を示し, 組成による伝導度の差はほとんど認められなかつた。 β 領域及び r 領域になると金属的伝導から半導体的伝導に移行していき電気抵抗はネール温度にピークをもち硫黄成分濃度の増加とともに増加する。 β , r 領域は平衡硫黄圧と組成の関係より Cr_r^{3+} の中に Cr_r^{2+} が無秩序に混在したイオン化合物と考えることができた。従つて伝導度は Cr_r^{2+} から Cr_r^{3+} への電子の拡散による Hopping 機構によるならば, Cr_r^{2+} と Cr_r^{3+} の対の数に比例して $\sigma (\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}) \propto y(1-y)$ が成立すると考えられ実験結果はほぼこの関係を満足している。

磁氣的性質

磁場と c 軸が垂直, 平行のときの帯磁率をそれぞれ $\chi_{\text{H}\perp c}$, $\chi_{\text{H}\parallel c}$ とする。as grown 単結晶 $\text{CrS}_{1.200}$ は約 305°K にキュリー点をもち, $\chi_{\text{H}\perp c}$ は 156°K 近傍に低温での反強磁性からフェリ磁性に不連続に転移する粉末試料でも知られている Cr_5S_6 の磁気特性を示した。一方 $\chi_{\text{H}\parallel c}$ は温度依存性はほとんどみられなかつた。フェリ磁性温度領域では $\chi_{\text{H}\perp c} \gg \chi_{\text{H}\parallel c}$ であるが, 反強磁性領域では $\chi_{\text{H}\parallel c} > \chi_{\text{H}\perp c}$ となり, いずれの領域でもスピン軸は ab 面内にあり, B. van Laar による磁気構造を裏付けている。

α_2 領域になるとフェリ磁性は消失する。帯磁率の組成依存性はほとんどみられず, 約 215°K 以下で $\chi_{\text{H}\parallel c} > \chi_{\text{H}\perp c}$ なる関係が得られ, Cr_5S_6 の反強磁性のスクリュ-磁気構造が 156°K 以上の高温においても維持されている可能性がある。

β , γ 領域になるとそれぞれ約 120°K , 130°K をネール温度とするフェリ磁性となる。

ネール温度以下で $\chi_{H\parallel C}$ にほとんど一定になり、かつ $\chi_{H\perp C} > \chi_{H\parallel C}$ となることよりスピン軸は C 面内に存在すると考えられ、 $\chi_{H\perp C}$ より自発磁化の大きさを求めると硫黄成分濃度の増加とともに増加し、 $\delta = 0.333$ に外挿して求めた Cr_2S_3 の 77°K における磁化は $0.2 \mu_B/\text{Cr-atom}$ と推定され、これはフェリ磁性としては小さい値である。NiAs 構造において安定とされている第一種、第二種、第三種のスピン配列をスピン軸が C 面内にあることを考慮して、菱面体晶型 Cr_2S_3 に適用すると、第一種では、 $1.5 \mu_B/\text{Cr-atom}$ 、第二種、第三種では磁化は 0 となっており、いずれも実験的に推定された $0.2 \mu_B/\text{Cr-atom}$ の値を説明できない。

第 4 章 総 括

広い非化学量論組成を有する遷移金属カルコゲン化合物の一つである Cr-S 系化合物に対して、硫黄圧が制御された雰囲気中で組成制御し、制御された試料の蒸気圧測定より、組成と平衡硫黄圧の関係を求め、化合物半導体の性質の制御に関する基礎研究の一指針とした。その結果、 CrS_x 及び $\text{Cr}_{1-\delta}\text{S}$ 表示で $1.200 \leq x \leq 1.480$ ($0.167 \leq \delta \leq 0.324$) の組成領域で、従来信じられているように Cr_5S_6 , Cr_3S_4 , Cr_2S_3 などがそれぞれ狭い均一組成領域を有しているというのではなく、平衡硫黄圧に伴って広い組成領域にわたってクロム空孔の生成、消滅による硫黄成分濃度の増減が起ることが明らかになった。そしてこの組成変化に伴う電気的、磁気的性質も明らかになった。

審 査 結 果 の 要 旨

遷移金属カルコゲン化合物は最近磁性半導体としても注目されているが、簡単な整数比組成に対応する化学量論組成から大きく偏差するのが常であり、この偏差を制御することは重要な課題である。また組成偏差に伴う結晶構造、電気的磁気的性質の変化を追究することは、その本質を理解する上に極めて重要であるにもかかわらず、未開拓のまゝ取り残されている例が多い。本論文はそのような例の一つであるCr-S系について基本的に詳細に検討したものであって全編4章よりなる。

第1章では本研究の目的と組成制御の原理的な方針について述べている。

第2章はこの系の化合物の組成制御と相関係を明らかにするために行なった実験について述べたものである。まず硫黄凝縮部の温度を調節して閉管内の硫黄圧を制御した条件の下で両元素を反応平衡させ、重量変化から十分精度高く化合物組成を決定できることを示している。このようにして作成した試料の上の平衡硫黄圧をブードン・ゲージを用いて測定し、その温度変化を追究している。これらの結果を総合して、Crイオン部分格子上的空格子点濃度 δ で表示して $\delta = 0.167 \sim 0.324$ に対応する組成領域について、平衡硫黄圧—温度—組成関係の、いわゆるP—T—x状態図を定めている。ついで昇華法によって作成した単結晶試料について振動写真、ワイセンベルグ写真を取り、その結晶構造について検討し、上記の相関係との対応を明らかにしている。さらに化学量論組成 Cr_2S_3 からの組成偏差と平衡硫黄圧との関係を、統計熱力学的な手法などを用いて導出し、 $\delta = 0.294 \sim 0.324$ 領域での実験結果と良く対応することを示している。

第3章では硫黄圧下で熱処理して組成制御された単結晶を用いて、異方性に留意して帯磁率、電気抵抗の温度変化を追究した結果について述べている。帯磁率の異方性はいずれもc面内にスピンのあるとする従来の報告と対応する結果を示すが、フェリ磁性を示す組成領域 $\delta = 0.167 \sim 0.230$ 、 $\delta = 0.294 \sim 0.324$ では自発磁化の大きさに著しい組成依存性が認められ、Cr空格子点の濃度および分布と密接に結びついていることが知られる。しかしその結果は単純な機構では説明されず、今後の解明をまたなければならないことを指摘している。

電気伝導については $\delta = 0.167 \sim 0.281$ 領域では金属的伝導を示し、組成による変化は殆んど認められないが、 δ が大きい領域($\delta = 0.294 \sim 0.324$)では δ の増大とともに伝導度は小となり、金属的伝導からネール点に異常をもつ半導体的伝導へと移行してゆくことを明らかにしている。その組成に依存しての変化から、伝導度が $\text{Cr}^{2+} - \text{Cr}^{3+}$ 隣接イオン対の数に比例するホッピング機構が支配的であるとして説明されることを示している。

第4章は総括である。

以上要するに本論文は、平衡硫黄圧を考慮に入れたCr—S系状態図を明らかにするとともに、制御された組成をもつ単結晶試料の結晶構造、電気的磁氣的性質について新しい知見を加えたもので、金属工学上寄与する所が少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。